

Anna Deryło-Marczewska, Stanisław Popiel, Andrzej Świątkowski,
Grzegorz Trykowski, Stanisław Biniak

Badania wpływu ozonu i nadtlenu wodoru na właściwości sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do chlorofenolu

W Polsce do oczyszczania wód powierzchniowych coraz szerzej stosuje się granulowane i ziarnowe węgle aktywne w połączeniu z procesem ozonowania [1,2]. W krajowych zakładach wodociągowych stosuje się różne granulowane węgle aktywne, np. WD-ekstra, WG-12, ROW 0.8 Supra, a także ziarnowe – jak F-300 czy PICA. Zagadnieniom oczyszczania wody w procesie sorpcji na węglu aktywnym poprzedzonej ozonowaniem poświęca się dużo uwagi w naukowych opracowaniach monograficznych [3–5]. W wielu pracach badawczych rozważa się wpływ procesu ozonowania na skuteczność działania filtrów węglowych [6]. Do badanych szczegółowo problemów należy wpływ różnych czynników na rozkład ozonu w wodzie podczas kontaktu z granulowanym węglem aktywnym [7]. W wielu pracach [8–10] badano wpływ kontaktu powierzchni węgla aktywnego z ozonem na jej właściwości chemiczne. Najczęściej na węgle aktywne działano ozonem gazowym w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, analizując następnie zmiany właściwości chemicznych powierzchni węgla polegające na wiązaniu tlenu w postaci różnych grup funkcyjnych, np. karboksylowych, laktonowych, hydroksylowych i karbonylowych. Do ich identyfikacji stosowano różne metody instrumentalne, takie jak transmisyjna spektroskopia w podczerwieni (FTIR), spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) oraz temperaturowo programowana desorpcja (TPD) produktów termicznej destrukcji tlenowych grup funkcyjnych. Ostatnio [10] zastosowano działanie ozonem rozpuszczonym w wodzie na powierzchnię węgla aktywnego w celu prześledzenia jego skutków w porównaniu z działaniem innymi utleniaczami, takimi jak kwas azotowy, nadtlenek wodoru, czy nadsiarazan amonu, a następnie metodą XPS oceniano zmiany zawartości i proporcji różnych rodzajów tlenowych grup funkcyjnych. Innym istotnym zagadnieniem związanym ze skutkami kontaktu węgla aktywnego z ozonem jest wpływ obserwowanych zmian właściwości fizykochemicznych powierzchni na ich zdolności adsorpcyjne w stosunku do różnych substancji organicznych, np. kwasów naftalenosulfonowych [11], pochodnych fenolu (p-nitro- i p-chlorofenol) [12], par benzenu i metyloetyloketonu [13] oraz toluenu [14].

Celem niniejszej pracy było zbadanie skutków kontaktu granulowanych węgla aktywnego z ozonem zawartym w wodzie oraz ozonem gazowym i porównawczo – roztworem nadtlenu wodoru. Węgle – poza odmyciem wodą – nie były poddane innej obróbce (np. odpopieleniu kwasami). Do oceny zmian właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego wybrano jako adsorbat polarną substancję organiczną w postaci 4-chlorofenolu.

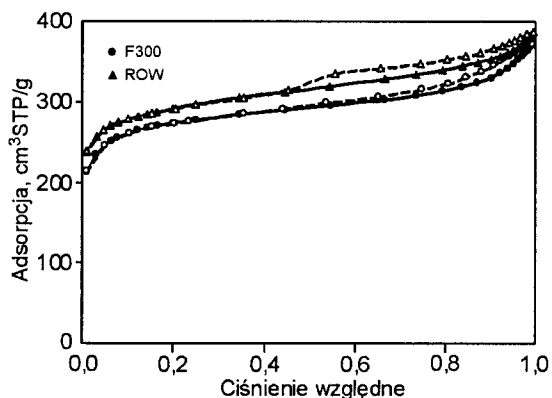
Metodyka badań

Do badań zastosowano dwa węgle aktywne, tj. ziarnowy Filtrasorb 300 (Chemviron) i granulowany ROW 0.8 Supra (Norit). Każdy z nich został poddany odpłukaniu wodą destylowaną w celu usunięcia rozpuszczalnych w wodzie składników popiołu. Proces przeprowadzono kontrolując przewodność właściwą wody aż do ustalenia się jej wartości. Oba odmyte i wysuszone w temp. 110 °C węgle aktywne podzielono na porcje i poddano działaniu w czasie 1,5 godz. różnych czynników utleniających, takich jak ozon rozpuszczony w wodzie (w temp. 10 ° i 20 °C), ozon gazowy w temp. 20 °C oraz 15% roztwór nadtlenu wodoru. Ozon wytworzony w generatorze OEM-15 firmy Ozon Advanced Systems (Szwecja) kierowano do szklanego reaktora umożliwiającego wytworzenie warstwy fluidalnej węgla aktywnego. Natężenie przepływu mieszaniny O₃/O₂ przez termostatowany reaktor było stałe i wynosiło 1,5 dm³/min. Stężenie ozonu w wodzie wahało się w granicach 1+2 gO₃/m³ w zależności od temperatury. Część każdego z węgli pozostawiono bez obróbki utleniającej (tylko odmyto). Otrzymane próbki węgla oznaczono następującymi symbolami:

- węgle tylko odmyte wodą destylowaną: F300 i ROW,
- węgle utlenione ozonem w wodzie w temp. 10 °C: F300-O₃(H₂O-10) i ROW-O₃(H₂O-10),
- węgle utlenione ozonem w wodzie w temp. 20 °C: F300-O₃(H₂O-20) i ROW-O₃(H₂O-20),
- węgle utlenione ozonem gazowym w temp. 20 °C: F300-O₃(gaz-20) i ROW-O₃(gaz-20),
- węgle utlenione 15% nadtlakiem wodoru w temp. 20 °C: F300-H₂O₂-(H₂O-20) i ROW-H₂O₂-(H₂O-20).

Ilość tlenu związanego chemicznie z powierzchnią węgla określono pośrednio stosując metodę termogravimetryczną. Na podstawie zarejestrowanych krzywych TG (z wykorzystaniem aparatu Universal V3.0G TA Instruments) ustalono względny ubytek masy próbek węgla podczas ich ogrzewania

w atmosferze beztlenowej w zakresie temperatur 150+600 °C. Rodzaj tlenowych struktur powierzchniowych (zmiany spowodowane przez działanie czynników utleniających) analizowano stosując spektroskopię fourierowską w podczerwieni. Widma FTIR próbek badanych węgla aktywnych zarejestrowano z użyciem spektrometru Perkin-Elmer FTIR Spectrum 2000. Próbki węgla utarto z KBr (w proporcji 1:300) w moździerzu agatowym, zdesorbowano w próżni i uformowano z nich tabletki w prasie hydraulicznej. Widma zarejestrowano w zakresie 4000+500 1/cm z szybkością skanowania 0,2 cm/s. Zastosowanie innych metod, np. zobojętnianie zasad o różnej mocy i kwasu solnego wg procedury proponowanej przez Boehma (do określenia zawartości tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym) nie było możliwe ze względu na obecność w węglach znacznej ilości popiołu (nierozpuszczalnej w wodzie). W przypadku węgla odmytych (nie poddanych działaniu czynników utleniających) wyznaczono izotermy adsorpcji azotu w temp. -196 °C (rys. 1) z zastosowaniem aparatu ASAP 2405 (Micromeritics, USA). Na ich podstawie obliczono wartości powierzchni właściwej (S_{BET}), całkowitą objętość porów (V_i) (z adsorpcji przy równowagowym ciśnieniu względnym $p/p_s=0,975$), natomiast pole powierzchni zewnętrznej (S_z) oraz objętość mikroporów (V_{mi}) otrzymano korzystając z metody α_s .



Rys. 1. Izotermy adsorpcji azotu w temp. -196 °C na węglach aktywnych odmytych wodą

Izotermy adsorpcji 4-chlorofenolu z roztworów wodnych na preparatach węglowych poddanych działaniu czynników utleniających oraz tylko odmytych wodą wyznaczono w temperaturze 20 °C stosując metodę statyczną. Znana ilość węgla była najpierw kontaktowana z 5 cm³ wody i odgazowywana pod próżnią w kolbce Erlenmeyera. Następnie dodano roztwór adsorbentu o znanym stężeniu. Naczynie termostatowano (temp. 20 °C) i wytrząsano aż do osiągnięcia stanu równowagi. Równowagowe stężenie adsorbentu wyznaczono stosując spektrofotometr UV-VIS Cary 100 (Varian, Australia). Zaadsorbowaną ilość 4-chlorofenolu obliczono z bilansu masy. Otrzymane izotermy adsorpcji z fazy ciekłej przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Stosując równanie Langmuira-Freundlicha w postaci:

$$a = a_m \frac{(Kc)^m}{1 + (Kc)^m} \quad (1)$$

w którym:

a – adsorpcja, cm³STP/g

a_m – maksymalna adsorpcja, cm³STP/g

K – stała równowagi adsorpcji

m – parametr heterogeniczności

metodą optymalizacji obliczono na ich podstawie parametry charakteryzujące równowagi adsorpcyjne. Obliczenia przeprowadzono minimalizując sumę:

$$SD = \left[\sum_{i=1}^L \frac{(a_{i, \text{eksp}} - a_{i, \text{teor}})^2}{L - 3} \right]^{1/2} \quad (2)$$

w której:

L – liczba punktów doświadczalnych

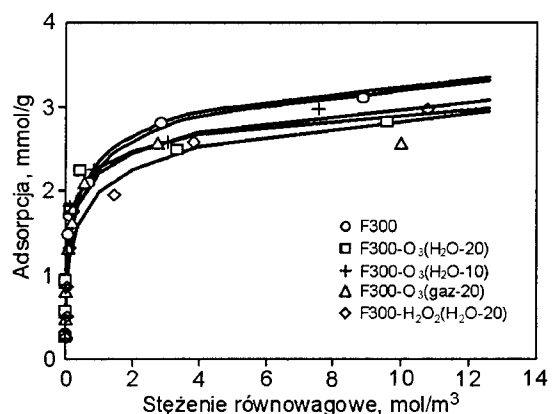
Dyskusja wyników

Wybrane do badań granulowane węgle aktywne F300 i ROW 0.8 Supra należą do często stosowanych w układach oczyszczania wody. Interesujące było porównanie ich zachowania w kontakcie z czynnikami utleniającymi (ozon, nadtlenek wodoru). Struktura porowata tych węgla jest podobna, np. powierzchnia właściwa S_{BET} ma wartość bliską 1000 m²/g, a objętości odpowiednich rodzajów porów także są zbliżone (tab. 1).

Tabela 1. Parametry charakteryzujące właściwości strukturalne węgla aktywnego

Węgiel aktywny	S_{BET} m ² /g	V_i cm ³ /g	S_z m ² /g	V_{mi} cm ³ /g
F300	965	0,57	95	0,40
ROW	1025	0,59	125	0,41

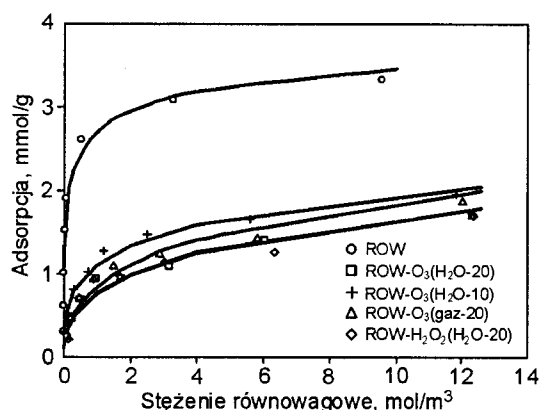
Również ilość związanego chemicznie tlenu (ubytek masy w wyniku termicznej destrukcji tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych) wykazuje podobieństwo w przypadku obu węgla. Były to wartości niezbyt duże (tab. 2), typowe w przypadku handlowych węgla aktywnych. Izotermy adsorpcji 4-chlorofenolu na tych węglach miały podobny przebieg (rys. 2 i 3), a wartości a_m też były zbliżone. Sytuacja wyglądała zupełnie inaczej po kontakcie węgla z czynnikiem utleniającym. W przypadku wszystkich preparatów węgla F300 na rysunku 2 (także tab. 2) widać względnie bliski przebieg izoterm adsorpcji. Najwyżej położona jest krzywa dotycząca węgla F300 (tylko odmytego wodą), nieznacznie poniżej – węgla F300-O₃(H₂O-10) i jeszcze nieco niżej – pozostałych trzech węgla. W przypadku tylko odmytego węgla ROW izoterma adsorpcji jest położona wysoko (podobnie jak F300),



Rys. 2. Izotermy adsorpcji 4-chlorofenolu w roztworach wodnych na węglu aktywnym F300

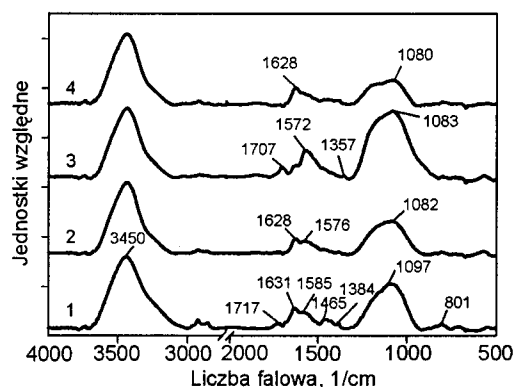
Tabela 2. Parametry charakteryzujące chemiczną budowę powierzchni węgla aktywnego oraz adsorpcję 4-chlorofenolu z rozcieńczonych roztworów wodnych

Węgiel aktywny	Ubytek masy (150÷600 °C) %	a_m mmol/g	m	K	SD
F300	1,59	3,64	0,45	4,55	0,1214
F300-O ₃ (H ₂ O-10)	1,33	3,02	0,61	11,24	0,2117
F300-O ₃ (H ₂ O-20)	1,38	3,15	0,37	18,68	0,1055
F300-O ₃ (gaz-20)	3,36	2,89	0,55	10,35	0,0982
F300-H ₂ O ₂ (H ₂ O-20)	1,78	3,96	0,39	1,14	0,2155
ROW	2,86	2,93	0,39	9,00	0,0669
ROW-O ₃ (H ₂ O-10)	10,95	2,56	0,52	0,70	0,0517
ROW-O ₃ (H ₂ O-20)	11,48	2,97	0,48	0,13	0,0946
ROW-O ₃ (gaz-20)	11,82	2,63	0,57	0,33	0,0869
ROW-H ₂ O ₂ (H ₂ O-20)	11,36	2,18	0,58	0,46	0,0835

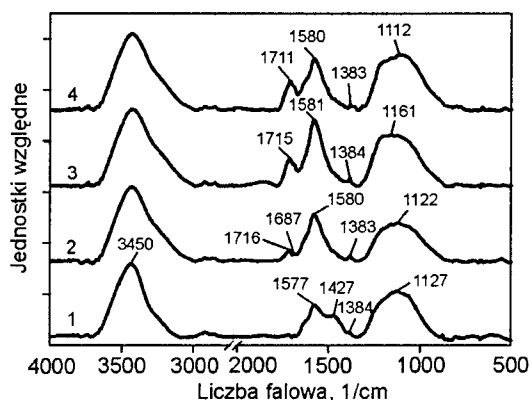


Rys. 3. Izotermy adsorpcji 4-chlorofenolu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglu aktywnym ROW 0.8 Supra

natomiast wszystkie pozostałe izotermy położone są dużo niżej i przy tym mają zbliżony przebieg. Także najwyższe spośród nich przebiega izoterma dotycząca węgla ROW-O₃(H₂O-10). Biorąc to pod uwagę, a także ubytki masy można stwierdzić, że utlenienie powierzchni węgla aktywnego zmniejszyło adsorpcję 4-chlorofenolu, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [12]. Również przeprowadzone badania spektroskopowe w podczerwieni (rys. 4 i 5) wskazały, że działanie zastosowanych utleniaczy wywołało różne skutki w przypadku obu badanych węgli aktywnych. Działanie gazowego ozonu na węgiel F300 spowodowało większe zmiany chemicznej struktury powierzchni i pojawienie się (lub wyraźny wzrost względnego natężenia) pasm absorpcyjnych typowych w przypadku grup karbonylowych (ok. 1710 1/cm) oraz eterowych (tlenu wbudowanego w sieć węglową – ok. 1080 1/cm). Działanie ozonu w roztworze wodnym, podobnie jak i nadtlenu wodoru, zmieniło nieznacznie widmo w zakresach charakterystycznych w przypadku tlenków powierzchniowych. Obserwacje te są zgodne ze zmianami ubytków masy podanymi w tabeli 2. Obserwowane zmiany spektralne węgla ROW, wywołane działaniem utleniaczy, to: znaczący wzrost względnego natężenia pasm ugrupowań tlenkowych na powierzchni węgla wskazujący na silne utlenienie powierzchni z utworzeniem połączeń karbonylowych (pasmo powyżej 1710 1/cm), sprzężonych struktur karbonylo-enolowych (lub chinon-hydrochinon) – pasmo 1580 1/cm oraz tlenków typu C-O-C (eter, epoksyd, itp.) – pokrywające się pasma w zakresie 1200÷1100 1/cm. Trzeba jednak zauważyć, że zmianom chemii powierzchni mogą towarzyszyć zmiany



Rys. 4. Widma FTIR węgla aktywnego F300 (1 – odmyty wodą, 2 – po kontakcie z ozonem w wodzie (10 °C, 1,5 godz.), 3 – po kontakcie z ozonem gazowym (20 °C, 1,5 godz.), 4 – po kontakcie z 15% nadtlenu wodoru (20 °C, 4 godz.))



Rys. 5. Widma FTIR węgla aktywnego ROW 0.8 Supra (1 – odmyty wodą, 2 – po kontakcie z ozonem w wodzie (10 °C, 1,5 godz.), 3 – po kontakcie z ozonem gazowym (20 °C, 1,5 godz.), 4 – po kontakcie z 15% nadtlenu wodoru (20 °C, 4 godz.))

w strukturze porowatej. Na temat kierunku i rodzaju tych zmian zdania są podzielone. Mogą to być różne efekty, np. blokowanie przez grupy tlenowe wejść do części mikroporów, czy też wypalanie niektórych ścianek porów. Należy też pamiętać, że wzięte do badań węgle aktywne były tylko odmyte wodą, a nie np. odpopielone kwasami do prawie całkowitego usunięcia zanieczyszczeń mineralnych (popiołu). Niemożliwość to zastosowanie niektórych metod badawczych (np. metody Boehma oznaczania zawartości tlenowych grup funkcyjnych).

Podsumowanie

W badaniach zastosowano sposób postępowania umożliwiający badanie handlowych węgli aktywnych, bez dużych zmian ich właściwości (tylko wymywanie rozpuszczalnych w wodzie substancji zawartych w popiele), co odpowiada warunkom pracy węgla aktywnego w stacjach oczyszczania wody.

Sposób określania ilości tlenu związanego z powierzchnią węgla, poprzez pomiar ubytku masy w wyniku termicznej destrukcji tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych, daje informacje niezbyt ściśle, za to pomiary termogravimetryczne (rejestracja krzywych TG) są względnie proste, a ich warunki można optymalizować (np. przyrost temperatury).

Badania wykazały, że oddziaływanie ozonu w wodzie na powierzchnię węgla aktywnego (w niezbyt dużym stopniu zależne od temperatury wody w zakresie 10+20 °C) daje podobne skutki jak ozonu gazowego w temperaturze pokojowej, czy roztworu nadtlenu wodoru o średnim stężeniu (15%). Istotne znaczenie ma natomiast podatność węgla aktywnego na utlenianie, czyli zdolność do chemicznego wiązania tlenu w postaci powierzchniowych grup funkcyjnych.

Niniejszą pracę wykonano w ramach projektów badawczych nr 3 T09B 067 29 i nr 3 T09D 024 29, sfinansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. Z. DĘBOWSKI, J. LACH: Krajowe stacje uzdatniania wód powierzchniowych stosujące węgle aktywne. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Częstochowa–Ustroń, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, ss. 207–212.
2. I. ZIMOCZ, A. SZOSTAK: Ocena pracy filtrów węglowych eksploatowanych w Zakładzie Produkcji Wody Goczałkowice. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Częstochowa–Białowieża, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006, ss. 247–258.
3. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1997.
4. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2000.
5. A.K. BIŃ: Wykorzystanie ozonu w uzdatnianiu wody. W: Zastosowanie ozonu [red. J. PERKOWSKI, R. ZARZYCKI]. PAN Oddział w Łodzi, Łódź 2005, ss. 207–278.
6. W. BALCERZAK, P. KUŁAKOWSKI, K. ŁUSZCZEK: Wpływ procesu ozonowania na skuteczność działania filtrów węglowych. Ochrona środowiska, 2005, nr 3, ss. 57–60.
7. P.M. ALVAREZ, J.F. GARCIA-ARAYA, F.J. BELTRAN, I. GIRALDEZ, J. JARAMILLO, V. GOMEZ-SERRANO: The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. Carbon, 2006, Vol. 44, No. 14, pp. 3102–3112.
8. D.B. MAWHINNEY, J.T. YATES: FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K – direct COOH formation. Carbon, 2001, Vol. 39, No. 8, pp. 1167–1173.
9. H. VALDES, M. SANCHEZ-POLO, J. RIVERA-UTRILLA, C.A. ZAROR: Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. Langmuir, 2002, Vol. 18, No. 6, pp. 2111–2116.
10. L.A. LANGLEY, D.H. FAIRBROTHER: Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials. Carbon, 2007, Vol. 45, No. 1, pp. 47–54.
11. J. RIVERA-UTRILLA, M. SANCHEZ-POLO: The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons. Carbon, 2002, Vol. 40, No. 14, pp. 2685–2691.
12. P.M. ALVAREZ, J.F. GARCIA-ARAYA, F.J. BELTRAN, F.J. MASA, F. MEDINA: Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci., 2005, 283, No. 2, pp. 503–512.
13. H.-L. CHIANG, P.C. CHIANG, C.P. HUANG: Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene. Chemosphere, 2002, Vol. 47, No. 3, pp. 267–275.
14. M.L. KINGSLEY, J.H. DAVIDSON: Adsorption of toluene onto activated carbons exposed to 100 ppb ozone. Carbon, 2006, Vol. 44, No. 3, pp. 560–564.

Deryło-Marczewska, A., Popiel, S., Świątkowski, A., Trykowski, G., Biniak, S. Effect of Ozone and Hydrogen Peroxide on the Sorptive Properties of Active Carbon towards Chlorophenol. Ochrona Środowiska 2007, Vol. 29, No. 4, pp. 19–22.

Abstract: After washing with distilled water, two granular active carbons (Filtrisorb 300 and ROW 0.8 Supra) were exposed to ozone (in the presence of water or in the gas phase) and hydrogen peroxide. For the water washed samples of the activated carbons, specific surface area (BET), total pore volume, external surface area and micropore volume were determined from the low-temperature N₂ adsorption isotherms. Changes in

the chemistry of the active carbon surface were evaluated in terms of mass loss during thermogravimetric (TG curves) heating over the temperature range 150–600 °C and by FTIR spectroscopy. After that, the isotherms of 4-chlorophenol adsorption from the aqueous solutions were determined for all the carbon preparations examined. Following the interpretation of the results obtained, the effect of the changes in the surface properties of the active carbon samples on the adsorption of a polar organic substance (4-chlorophenol) from aqueous solutions was made subject to detailed analysis and discussion.

Keywords: Active carbon, ozonation, adsorption, 4-chlorophenol.